

Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II) cu tiosemicarbazone din seria 8-R-triciclo / 7.3.1.0^{2,7} / tridecan-2-ol-13-inei

TUDOR ROȘU^{1*}, VIOREL CÎRCU¹, SIMONA PĂSCULESCU¹, ANCA NICOLAE²

¹Universitatea din București, Facultatea de Chimie, Catedra de Chimie Anorganică, Dumbrava Roșie, Nr. 23, 020461, București, România

²Universitatea din București, Facultatea de Chimie, Catedra de Chimie Organică, Șoseaua Panduri, Nr. 90-92, 76235, București, România

This paper describes the synthesis and characterization of several Cu(II) complexes using thiosemicarbazone 2-hydroxy-8-R-triciclo/7.3.1.0^{2,7}/tridecan-13-inei, R=H, C₆H₅. Complex combinations were characterized through EPR spectra, IR-spectroscopy, electronic spectra, thermogravimetry analysis and elemental analysis. Analyzing the result we were able to determine the geometry of complex combinations that we obtained.

Keywords: copper complexes, thiosemicarbazone, electronic spectra

Tiosemicarbazonele au proprietăți farmacodinamice importante, cu un spectru larg de utilizare în chimioterapie. Este cunoscut faptul că, atât tiosemicarbazonele cât și combinațiile lor complexe cu Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu(II) au activitate *antitumorală, antimalarică, antibacteriană* [1-10].

Activitate *antileucemică* a tiosemicarbazonei se manifestă în urma reacției acestora cu acizii nucleici, conducând la inhibarea integrală a sintezei ADN și blocarea în același timp a ionilor metalici cancerigeni cu care formează chelați. [11].

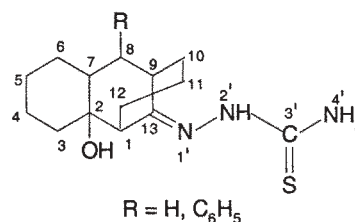
Activitatea *anticoagulantă* a combinațiilor complexe ale Ni(II) și Cu(II) cu derivatul biologic activ 8-acetil-4-metilumbelliferon-tiosemicarbazona a fost pusă în evidență de M.C. Ganorkar [12], iar activitatea *antifungică și antibacteriană* a combinațiilor complexe ale Ni(II), Cu(II) și Zn(II) cu 5-nitro-2-furfuraltiosemicarbazona a fost pusă în evidență de foarte puțin timp [13,14].

De asemenea, s-a demonstrat ca *activitatea antivirală* a combinațiilor complexe ale ionilor Ni(II), Cu(II), Co(II),

Mn(II) cu β-isatin-3-tiosemicarbazona, descrește cu creșterea volumului substituenților alchil de pe nucleul isatinic, datorită modificării densității de sarcină [15].

Tiosemicarbazonele sunt cunoscute în special pentru posibilitatea lor de a funcționa ca liganzi polidentati, iar prin coordonarea lor la diferiți ioni metalici, care sunt prezenți în sistemele biologice, se obțin combinații complexe cu o eficiență medicamentoasă mult crescută față de a liganzilor liberi [16].

Lucrarea prezintă sinteza și caracterizarea unor combinații complexe ale ionului metalic Cu(II) cu tiosemicarbazona 2-hidroxi-8-R-triciclo/7.3.1.0^{2,7}/tridecan-13-inei, L_H (R=H, C₆H₅). Liganzii L_H (p.t. 183-184°C), L_{C₆H₅} (p.t. 204-205°C), folosiți în această lucrare au fost obținuți prin metoda descrisă în lucrarea [17].



Tabelul I

REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTALE

Compus	%H exp. (calc)	%C exp. (calc)	%N exp. (calc)	%Cu exp. (calc)	%Cl exp. (calc)	Culoare	T. T°C	Rand. %
[Cu(L _{C₆H₅}) ₂] Cu(C ₄₀ N ₆ S ₂ O ₂ H ₅₄) (777.5)	6,58 (6,94)	62,18 (61,76)	10,48 (10,80)	8,00 (8,16)	-	Verde-deschis	245	63
[Cu(L _H) ₂]Cl ₂ (CuC ₂₂ N ₆ S ₂ O ₂ H ₄₈)Cl ₂ (698.5)	6,31 (6,87)	48,66 (48,10)	12,25 (12,02)	9,22 (9,11)	10,0 (10,16)	Verde-deschis	218	81
[CuL _{C₆H₅} (H ₂ O) ₂]ac Cu(C ₂₂ N ₅ SO ₅ H ₃₄) (515.5)	6,27 (6,59)	51,97 (51,21)	8,37 (8,14)	12,02 (12,13)	-	Verde-intens	194	73
[CuL _H (H ₂ O) ₂]ac Cu(C ₁₆ N ₅ SO ₅ H ₃₀) (439.5)	6,27 (6,59)	43,91 (43,68)	9,68 (9,55)	14,27 (14,44)	-	Verde-intens	179	87

*e-mail: t_rosu0101@yahoo.com

Tabelul 2
DATE EXPERIMENTALE DE ANALIZĂ TERMOGRAVIMETRICĂ
PENTRU COMBINAȚIILE COMPLEXE PREPARATE

Compus	Etapele pierderilor de masa (°C)	Fragment eliminat	Pierdere de masa %
[Cu(L _{C6H5}) ₂] Cu(C ₄₀ N ₆ S ₂ O ₂ H ₅₄)	248-450	L _{C6H5}	45,93-46,00
	453-680	L _{C6H5}	45,93-46,20
	680	CuO	9,50-10,25
[Cu(L _H) ₂]Cl ₂ (CuC ₂₈ N ₆ S ₂ O ₂ H ₄₈)Cl ₂	220-355	Cl ₂ +L _H	49,50-51,00
	360-670	L _H	39,00-41,00
	670	CuO	10,70-12,50
[CuL _{C6H5} (H ₂ O) ₂ ac] Cu(C ₂₂ N ₃ SO ₃ H ₃₄)	119-153	H ₂ O	6,73-7,55
	182-357	Ac	11,00-12,32
	467-697	L _{C6H5}	69,86-72,13
	697	CuO	14,20-15,69
[CuL _H (H ₂ O) ₂ ac] Cu(C ₁₆ N ₃ SO ₃ H ₃₀)	112-137	H ₂ O	7,50-8,50
	174-346	Ac	12,93-13,70
	452-657	L _H	63,00-64,23
	657	CuO	16,90-18,45

Partea experimentală

Reactivi utilizați au fost produși comerciali (Merck și Chimopar București) folosiți ca atare.

Spectrele electronice au fost înregistrate în stare solidă prin tehnica reflexiei difuză utilizând ca matrice de diluare MgO, folosind spectrofotometrul JASCO V-550.

Spectrele IR au fost efectuate în pastila de KBr, folosind spectrofotometrul BioRad FTS 135, în domeniul 4000 - 400 cm⁻¹. Spectrele RES s-au efectuat cu ajutorul unui spectrometru de tip ART-6 model IFA-București, echipat cu o unitate de modulare a câmpului la 100kHz. Măsurătorile s-au efectuat în banda X, pe pulbere microcristalină la temperatura camerei. Spectrul ¹H-NMR a fost înregistrat în CDCl₃, cu spectrometrul Bruker DRX 400. Analiza chimică elementală pentru determinarea C, N, s-a efectuat cu microdozatorul Carlo-Erba LA-118, respectiv spectrometrul AAS-1N, Carl-Zeiss-Jena pentru determinarea, Cu(II) (tabelul 1). Analiza chimică elementală a fost efectuată după uscarea combinațiilor complexe la temperatura de 105°C. Clorul a fost determinat prin metoda gravimetrică. Analiza termogravimetrică s-a efectuat cu derivatograful DuPont 2000 ATG, cu o viteză de încălzire de 10°C/min, iar conductibilitatea electrică molară în soluție de nitrobenzen, folosind conductometrul Consort C-533.

Sinteza combinațiilor complexe de tipul [Cu(L_H)₂]Cl₂ și [Cu(L_{C6H5})₂], cu tiosemicarbazona 2-hidroxy-8-R-triciclo/7.3.1.0.^{2,7}/tridecan-13-unei.

La 20 mL soluție alcoolică care conțin 2 mmoli din ligandul L_H, respective L_{C6H5} s-au adăugat 20 mL soluție alcoolică care conțin 1 mmol din clorura metalului respectiv. Soluția rezultată s-a încălzit la fierbere, sub agitare continuă, timp de 2-3 h. După răcire la temperatură camerei și păstrare la întuneric timp de 10-12 h s-au obținut precipitate colorate în nuanțe de verde. Acestea au fost filtrate, spălate cu alcool, pentru îndepărtarea impurităților și apoi uscate în vid pe CaCl₂.

Sinteza combinațiilor complexe de tipul [CuL_R(H₂O)₂ac], unde R = H, C₆H₅.

La 50 mL soluție alcoolică care conțin 1 mmol din ligandul L_R s-au adăugat 30 mL soluție alcoolică care conțin 1 mmol din acetatul metalului respectiv. Combinațiile complexe [CuL_R(H₂O)₂ac], colorate în verde, s-au obținut urmând aceleași etape descrise anterior, respectându-se atât timpul de încălzire, cât și cel de răcire.

Rezultate și discuții

Valoarea conductibilității molare (Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹) a complexului [Cu(L_H)₂]Cl₂ (55,7), în nitrobenzen indică faptul că acest complex este un electrolit de tip 1:2. Această combinație este greu solubilă în cloroform și acetonă, dar

Compus	ν _{C-N} ¹	ν _{N-N} ²	ν _{N-H} ²	ν _{N-H} ⁴	ν _{C-S} ; ν _{C-S+} ν _{C-N}	ν _{C-O(n)}	ν _{C-N} ²	ν _{C-S}	ν _{OH}
L _{C6H5}	1633	1075	3191	3338	820+ 1302	-	-	-	3423; 1132
[Cu(L _{C6H5}) ₂] Cu(C ₄₀ N ₆ S ₂ O ₂ H ₅₄)	1591	1108	-	3340	-	-	1615	590	3430; 1138
L _H	1599	1016	3230	3319	825 1291	-	-	-	3426; 1144
[Cu(L _H) ₂]Cl ₂ (CuC ₂₈ N ₆ S ₂ O ₂ H ₄₈)Cl ₂	1556	1056	3232	3322	792 1315	-	-	-	3424; 1143
[CuL _{C6H5} (H ₂ O) ₂ ac] Cu(C ₂₂ N ₃ SO ₃ H ₃₄)	1583	1098	-	3342	-	1522 1458	1608	583	3425; 1135
[CuL _H (H ₂ O) ₂ ac] Cu(C ₁₆ N ₃ SO ₃ H ₃₀)	1559	1047	-	3325	-	1532 1469	1586	552	3418; 1137

Tabelul 3
DATE SPECTRALE IR (cm⁻¹) PENTRU LIGANZI
ȘI COMBINAȚII COMPLEXE

este solubilă în apă, metanol și dimetilformamidă. Soluția apoasă își modifică culoarea în timp de aproximativ 10 min, indicându-se astfel descompunerea sa în apă.

Valorile conductibilității molare sub $10 \text{ W}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru celelalte combinații complexe, în nitrobenzen, indică faptul că acestea sunt neelectroliti. De asemenea, aceste combinații complexe sunt greu solubile în apă, metanol și acetonă, dar sunt solubile în dimetil-formamidă. Rezultatele analizei chimice elementale sunt prezentate în tabelul 1.

Descompunerea termică

Pierderile de masă, pentru complexii $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{C}_6\text{H}_5})_2]$ și $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{H}})_2]\text{Cl}_2$ au loc în două etape. Prima etapă, pentru combinația complexă $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{H}})_2]\text{Cl}_2$, este rezultatul a două efecte cumulative, fenomen care nu se întâlnește în cazul complexului $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{C}_6\text{H}_5})_2]$. A doua etapă, pentru ambele combinații complexe, are loc într-un interval de temperatură foarte apropiat de prima etapă, iar pierderea de masă corespunde unei molecule de ligand, $\text{L}_{\text{C}_6\text{H}_5}$ respectiv L_{H} (tabelul 2).

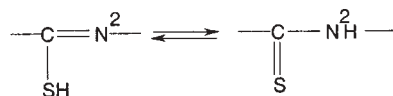
Pierderile de masa pentru complexii $[\text{CuL}_{\text{C}_6\text{H}_5}(\text{H}_2\text{O})_2\text{ac}]$ și $[\text{CuL}_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O})_2\text{ac}]$ au loc în trei etape. Pierderea de masă din intervalul de temperatură $119 - 153^\circ\text{C}$ respectiv $112 - 137^\circ\text{C}$ corespunde la două molecule de apă pentru o moleculă de combinație complexă.

De asemenea, pentru aceste două combinații complexe, efectele pierderilor de masa sunt separate foarte clar. Reziduul final, pentru cele patru combinații, a fost identificat prin spectroscopie IR ca CuO , iar %Cu a corespuns cu cel teoretic din proba respectivă.

Spectre IR

Datele IR relevante sunt date în tabelul 3. Spectrul IR al ligandului L_{H} prezintă o bandă de absorbție caracteristică frecvenței $\nu_{\text{C}=\text{S}}$, la 825 cm^{-1} , asociată cu banda de absorbție $\nu_{\text{C}=\text{S}} + \nu_{\text{C}=\text{N}}$ de la 1291 cm^{-1} , ambele de intensitate medie. În spectrul IR al combinației complexe $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{H}})_2]\text{Cl}_2$ banda specifică frecvenței $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ prezintă o deplasare negativă, asociată cu o deplasare pozitivă a benzii de absorbție caracteristică frecvenței $\nu_{\text{C}=\text{S}} + \nu_{\text{C}=\text{N}}$. Această comportare sugerează coordinarea ligandului prin atomul de sulf tiocarbonilic. Modificarea valorii frecvențelor $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, în sens negativ și a frecvențelor $\nu_{\text{N}-\text{H}}$, în sens pozitiv, din spectrele combinațiilor complexe, față de valorile aceluiași frecvențe ale ligandului, fără o modificare semnificativă a frecvențelor $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ indică coordinarea ligandului L_{H} la ionul metalic prin atomul de azot N^1 .

În spectrul combinației complexe $\text{Cu}(\text{L}_{\text{C}_6\text{H}_5})_2$, banda atribuită frecvenței $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ dispăre, iar benzile atribuite frecvențelor $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ și $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ au aceeași comportare ca și în cazul combinației $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{H}})_2]\text{Cl}_2$. De asemenea, se constată dispariția benzii $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ și a benzii asociate $\nu_{\text{C}=\text{S}} + \nu_{\text{C}=\text{N}}$ concomitent cu apariția unei benzi noi datorate frecvenței $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ în domeniul 590 cm^{-1} . Acest comportament confirmă coordinarea atomului de sulf în forma tioenolică deprotonată [18]. Coordinarea diferită a ligandului L_{H} la ionul metalic, față de a ligandului $\text{L}_{\text{C}_6\text{H}_5}$, este determinată probabil de influența radicalului R , din ligandul L_{R} , asupra instabilității perechii de electroni a atomului de sulf în prezenta atomului de hidrogen adiacent, fiind posibil echilibrul tioceto-tioenolic:



În spectrele combinațiilor complexe $\text{CuL}_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O})_2\text{ac}$, frecvențele $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, $\nu_{\text{N}-\text{N}}$, $\nu_{\text{N}-\text{H}}$, $\nu_{\text{N}-\text{H}}$, $\nu_{\text{C}=\text{S}}$, $\nu_{\text{C}=\text{S}} + \nu_{\text{C}=\text{N}}$, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, și $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ au o comportare asemănătoare ca și în cazul combinației $\text{Cu}(\text{L}_{\text{C}_6\text{H}_5})_2$. În plus apar două benzi de absorbție situate la 1458 și 1522 cm^{-1} , respectiv 1469 și 1532 cm^{-1} specifice frecvențelor $\nu_{\text{C}=\text{O}(\text{s})}$ și $\nu_{\text{C}=\text{O}(\text{as})}$, ceea ce confirmă natura bidentată a acetatului coordonat [19]. De asemenea, s-a constatat apariția unei benzi în domeniul $805 - 912 \text{ cm}^{-1}$ care s-a atribuit modului de vibrație r_1 , specific moleculelor de apă coordonate la ionul metalic [19].

Spectre electronice

Datele spectroscopiei electronice pentru complexi în stare solidă sunt prezentate în tabelul 4. Valorile tranzițiilor electronice specifice complexilor de tipul $[\text{CuL}_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O})_2\text{ac}]$ sunt diferite pentru același tip de tranziție. Această comportare demonstrează că tăria câmpului liganzilor este diferită pentru combinațiile de același tip, ale ionului metalic, probabil în funcție de natura lui R . Același fenomen se constată și în cazul complexilor $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{C}_6\text{H}_5})_2]$ și $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{H}})_2]\text{Cl}_2$. Pentru aceste combinații, tranzițiile $d-d$ sugerează un aranjament tetraedric distorsionat în jurul ionului metalic [20,21].

Spectre RPE

Spectrele RPE în banda X pentru combinațiile complexe $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{C}_6\text{H}_5})_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{H}})_2]\text{Cl}_2$ au fost înregistrate folosind soluții metanolice la temperatura de 77K . Valorile parametrului g confirmă o simetrie neaxială care corespunde secvenței următoare: $g_z > g_y; g_z > g_x$ (tabelul 5).

Tabelul 4

VALORILE TRANZIȚIILOR ELECTRONICE PENTRU COMPLEXI ÎN STARE SOLIDA. (cm^{-1}).

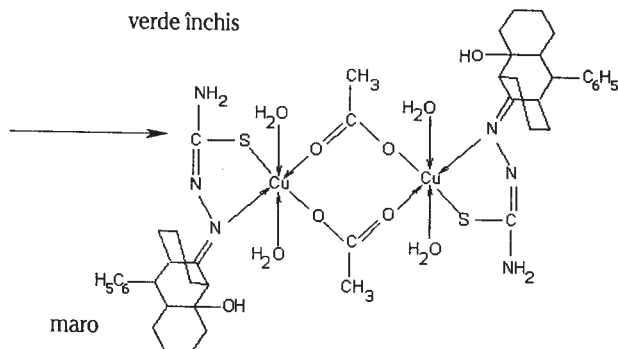
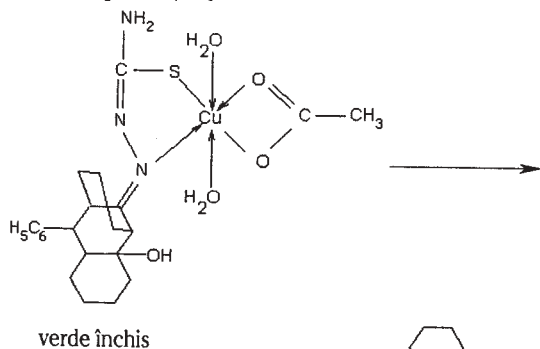
Compus	Tranzitii d-d	Geometrie
$[\text{Cu}(\text{L}_{\text{C}_6\text{H}_5})_2]$	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$ 12630	Pseudo-tetraedric
$[\text{Cu}(\text{L}_{\text{H}})_2]\text{Cl}_2$	13710	Pseudo-tetraedric
$[\text{CuL}_{\text{C}_6\text{H}_5}(\text{H}_2\text{O})_2\text{ac}]$	$xy \rightarrow x^2 - y^2$ 12450 $xz, yz \rightarrow x^2 - y^2$ 16640	O_h
$[\text{CuL}_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O})_2\text{ac}]$	11980 17120	O_h

Tabelul 5

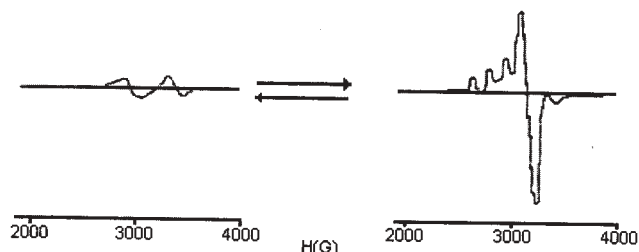
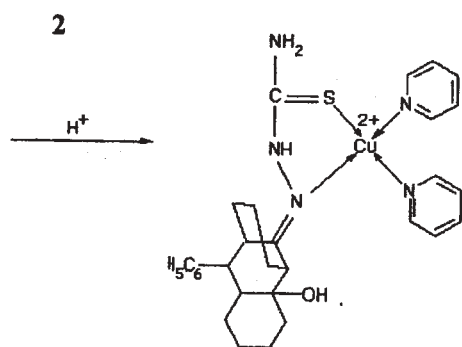
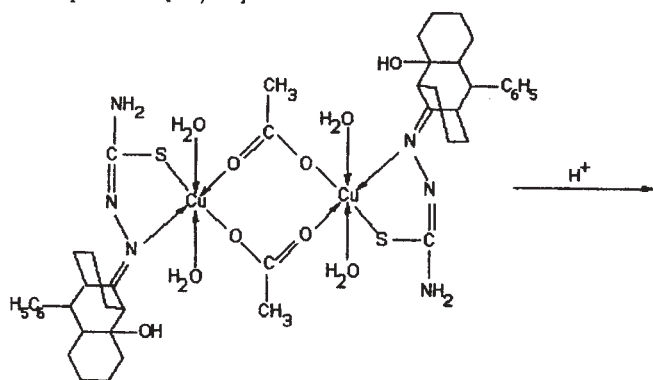
VALORILE PARAMETRULUI g PENTRU COMBINAȚIILE COMPLEXE

Compus	g_x	g_y	g_z
$[\text{Cu}(\text{L}_{\text{C}_6\text{H}_5})_2]$	2,403	2,116	2,210
$[\text{Cu}(\text{L}_{\text{H}})_2]\text{Cl}_2$	2,054	2,107	2,211

Dacă la 25 mL soluție metanolică, care conține 2 mmoli din combinația complexă $[\text{CuL}_{\text{C}_6\text{H}_5}(\text{H}_2\text{O})_2\text{ac}]$, se adaugă 15 mL soluție tampon acid acetic - acetat de sodiu ($\text{pH} = 3.5$) se obține un precipitat de culoare maro deschis. În spectrul electronic al acestui compus apar două benzi de absorbție, la 15230 cm^{-1} și 18550 cm^{-1} , specifice ionului Cu^{2+} hexacoordinat. Combinând datele spectrelor electronice cu cele ale spectrelor IR ($\nu_{\text{C}=\text{O}(\text{a})} = 1578 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C}=\text{O}(\text{s})} = 1420 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta = 158 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C}=\text{S}} = 579 \text{ cm}^{-1}$) și analizei elementale (Calc. C%:51.21; N%:8.37; Cu%:12.02; Ex p. C%:51.97; N%:8.10; Cu%:11.83), se propune formula moleculară $[\text{Cu}_2(\text{L}_{\text{C}_6\text{H}_5})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ac})_2]$, pe baza mecanismului de reacție [22,23]:

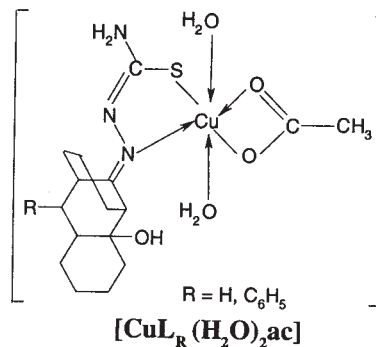
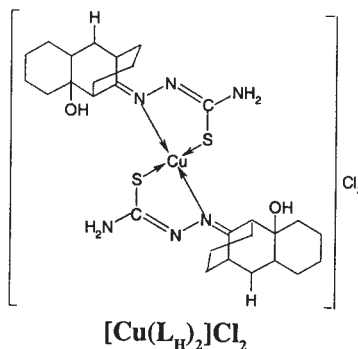
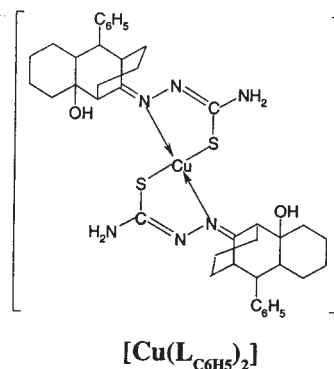


Dizolvând precipitatul maro în piridină la $\text{pH} = 3-3.5$ se obține o soluție maro care devine verde-albăstră după 24 h. Spectrele RPE ale celor două soluții înregistrate la 77K, (fig. 2), demonstrează transformarea compusului 1 în compusul 2 [24, 25].



Spectrul RPE al complexelor 1 și 2 în piridină la 77K

Din datele experimentale putem presupune că structurile combinațiilor complexe preparate sunt:



Se poate aprecia faptul că ligandul, pentru care $\text{R} = \text{H}$, se comportă neutru bidentat, iar ligandul pentru $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ se comportă mononegativ bidentat. Prezența grupării C_6H_5 , care are un efect respingător de electroni, modifică densitatea de sarcină electrică, influențând modul de coordonare al ligandului la ionul metallic. În cazul în care se folosește acetatul de $\text{Cu}(\text{II})$, ligandul coordonează mononegativ bidentat, indiferent de natura lui R.

Concluzii

În concluzie, se poate aprecia că geometria combinației complexe este determinată de: natura ligandului, natura radicalului R care modifică densitatea de sarcină în punctul

de coordinare, de natura sărurilor ionilor metalici folosite pentru prepararea combinațiilor complexe.

Bibliografie

1. WILES D. M., SUPRUCHUNK T., J. Med. Chem. **12**, 1969, p. 257
2. SCOVILL J. P., KLAYMAN D. L., J. Med. Chem. **25**, 1982, p. 1261
3. KLAYMAN D. L., SCOVILL J. P., BARTOSEVICH J. E., BRUCE J., J. Med. Chem. **26**, 1983, p. 35
4. SCOVILL J. P., KLAYMAN D. L., LAMBROS C., CHILDS G. F., NOTSCH J. D., J. Med. Chem. **27**, 1984, p. 84
5. VANUGOPAL D., PANDYA D., NAIR K.B., J. Indian Chem. Soc. **66**, 1989, p. 344
6. DODD R. H., OUANNES C., GERO M. R., POTIER P., J. Med. Chem. **32**, 1989, p. 1272
7. WEST D. X., PADHYEB., SONAWANE P. B., Struct. Bonding **76**, 1991, p. 1
8. NIGHAT F., SINGH R.V., J. Indian Chem. Soc. **73**, nr. 6, 1996, p. 257
9. WEST D. X., STARK A. M., BAIN G. A., LIBERTA A. E., Transition Met. Chem. **21**, 1996, p. 289
10. WEST D. X., OWENS M. D., Transition Met. Chem. **23**, 1998, p. 87
11. ANTHLINE W. E., PETERING D. H., Inorg. Chem., **23**, 1984, p. 3543
12. GANORKAR M. C., RAJU V. J., J. Indian Chem. Soc. **59**, 198, p. 2199
13. LIBERTA A., Trans. Met. Chem., **17**, nr. 6, 1992, p. 568
14. AKBAR A. M., KABIR M. H., Indian J. Chem., **27A**, nr.12, 1988, p. 1064
15. PATHAK R. N., MISHRA R. K., J. Indian Chem. Soc., **45**, 1988, p. 119
16. HANKARE P. P., RANGURE R. S., J. Indian Chem. Soc., **69**, 1992 p. 220
17. NICOLAE A., DRAGHICI C., Rev. Chim.(București), **55**, nr.3, 2004, p. 179
18. YONGXIANG M., YONGMIN L., GOUSHENG H., Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem **23**, nr. 1, 1993, p. 149
19. NAKAMOTO K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley and Sons, New York, 1986, p. 233
20. MURAKAMI Y., MATSUDA Y., SAKATA K., Inorg. Chem., **10**, 1971, p.1728
21. LEVER A. P.B., Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd Edn, Elsevier Science, New York, 1984, p. 560
22. ROSU T., NEDOIU M., RUSE T., 13th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering Inorganic Chemistry, **1**, 2003, p. 41
23. KOOLHAAS G.J.A.A., DRIESSEN W.L., REEDIJK J., KOOLJMAN H., SPEK A.L., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1995, p. 517
24. MABBS F. E., COLLISON D., Electron Paramagnetic Resonance of "d" Transition Metal Compounds, Elsevier, Amsterdam, 1992
25. ABRAGAM A., BLEANEY B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, London, 1970, p. 492

Intrat în redacție: 10.08.2006